

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 44 d
C 09 d

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.:

75 c, 5/04
22 h, 3

03-D10

⑥

BEGRÜNDUNG

⑦

Offenlegungsschrift 1446 737

⑧

Aktenzeichen: P 14 46 737.9 (G 26915)

⑨

Anmeldetag: 23. April 1959

⑩

Offenlegungstag: 23. Oktober 1969

⑪

Ausstellungspriorität: —

⑫

Unionspriorität

⑬

Datum:

22. August 1958

⑭

Land:

V. St. v. Amerika

⑮

Aktenzeichen:

756540

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zum Überziehen von Metallen mit Mischpolyestern

⑰

Zusatz zu:

—

⑱

Ausscheidung aus:

—

⑲

Anmelder:

The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio (V. St. A.)

Vertreter:

Meissner, Dipl.-Ing. W.; Fischer, Dipl.-Ing. H.; Patentanwälte,
1000 Berlin und 8000 München

⑳

Als Erfinder benannt:

Antrag auf Nichtnennung

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 22. 12. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

Patentanwälte

Dipl.-Ing. Walter Meissner

1 BERLIN 33, HERBERTSTRASSE 22

Fernsprecher: 887 72 37 -- Drahtwort: Invention Berlin
 Postscheckkonto: W. Meissner, Berlin West 18282
 Bankkonto: W. Meissner, Berliner Bank A.-G., Depote 88,
 Berlin-Halensee, Kurfürstendamm 130, Konto Nr. 88 716

Dipl.-Ing. Herbert Tischer

MÜNCHEN

1 BERLIN 33 (GRUNEWALD), den
 Herbertstraße 22

19. JUNI 1969

P 1446 737.9
 The Goodyear Tire and
 Rubber Company

TR 3461

Verfahren zum Überziehen von Metallen mit Mischpolyestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Überziehen von Metallen mit gegebenenfalls mechanisch abziehbaren Schichten aus Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyestern.

Lineare Mischpolyester hohen Molekulargewichtes, wie die linearen aromatischen Mischpolyester, sind beständige, verhältnismäßig inerte Stoffe, die zäh, fest, gegen Feuchtigkeit beständig, korrosionsbeständig und widerstandsfähig gegen die Einwirkung verschiedener Chemikalien sind. Diese Mischpolyester besitzen auch ausgezeichnete elektrische Eigenschaften. In Anbetracht dieser Beschaffenheit stellen die linearen aromatischen Mischpolyester äußerst wertvolle Überzüge für Metalle, besonders Metalle, wie Aluminium, Kupfer, Magnesium, Eisen, Chrom und Stahl dar.

Es ist bereits ein Verfahren zum Überziehen eines Substrates mit Polyäthylen bekannt geworden, das normalerweise im festen Zustand vorliegt und auf die Unterlage aufgeschmolzen wird. (französische Patentschrift 916 057).

Es ist weiterhin ein Verfahren zum Aufbringen polymerer geschmolzener Bindemittel auf vorerhitzte Unterlagen und Abkühlen der so mit einem Überzug versehenen Gegenstände bekannt geworden (britische Patentschrift 601 713).

Es ist weiterhin das Herstellen von Folien und Überzügen auf linearen synthetischen Polymerisaten, insbesondere geschmolzenen Polyamiden bekannt geworden (deutsche Patentschrift 743 508).

909843/1351

- 2 -

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1, Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4.9.1964.)
 BAD ORIGINAL

Nach den genannten Veröffentlichungen werden auf entsprechenden Substraten einerseits Kunststoffüberzüge aufgebracht, die leicht ablösbar sind bzw. andererseits Überzüge aufgebracht, die festhaftend sind.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mittels dessen es durch Veränderung der Temperaturparameter bezüglich einerseits der Temperatur der Schmelze und andererseits der Temperatur des Metallsubstrates gelingt, entweder mechanisch leicht abziehbare oder bei tiefer Temperatur fest anhaftende Überzüge auszubilden. Als Überzugsmaterialien kommen hierbei Mischpolyester auf der Grundlage von Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat zur Verwendung.

In kennzeichnender Weise wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe dadurch gelöst, daß man die aus 80 bis 30, insbesondere 60 Mol.-% Äthylenterephthalat und 20 bis 70, insbesondere 40 Mol.-% (bezogen auf die Molsumme der Komponenten) Äthylenisophthalat bestehenden Mischpolyester als 150 bis 300°C heiße Schmelze auf die auf 100 bis 300°C erhitzten Metalle aufbringt und dann abkühlt, wobei auf 100 bis 200°C erhitzte Metalle bei Raumtemperatur mechanisch abziehbare und bis auf 300°C erhitzte Metalle bei tiefen Temperaturen festhaftende Überzüge ergeben.

Die Erfindung wird im folgenden beispielsweise erläutert.

Es wird ein Aluminiumblock mit einer Länge von 6,35 cm, einer Breite von 6,35 cm und einer Dicke von 6,35 mm, dessen eine Fläche mit Schwirgelpapier Nr. 600 poliert war und in dessen polierter Oberfläche ein Thermolement eingebettet war, auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die polierte Fläche wird fest gegen Proben von geschmolzenem, linearem Mischpolyester gedrückt, der sich auf einer Temperatur von 280°C befindet. Es haftet kaltes Aluminium an den Mischpolyester nicht an und zeigt keine Anzeichen des Anhaftens bis hinauf zu 90°. Bei 100°C haftet der geschmolzene Polyester an der Fläche des Blockes an, läßt sich jedoch beim Erkalten auf Raumtemperatur leicht wieder ablösen. Als der Block auf 250°C erhitzt und gegen den geschmolzenen Polyester gedrückt

wird, bildet sich ein fest anhaftender Belag, der sogar nach Abkühlung des beschichteten Blocks mit festem Kohlendioxid auf -80° mit Hammer und Meißel nicht abgemeißelt werden kann.

Der in dem obigen Beispiel verwendete Mischpolyester ist ein Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyester mit wahllos-statistischer Molekulanordnung und einem Molverhältnis von 75:25, d.h. ein Mischpolyester, bei welchem die Äthylenterephthalateinheiten 75% und die Äthylenisophthalateinheiten 25% der Summe aus Äthylenterephthalateinheiten und Äthylenisophthalateinheiten in dem Polyester ausmachen. Man kann auch andere lineare Mischpolyester mit wahllos statischer Molekulanordnung verwenden, wie z.B. die linearen Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyester mit wahllos statistischer Molekulanordnung, bei denen die Äthylenterephthalateinheiten 80 bis 30% und die Äthylenisophthalateinheiten 20 bis 70% der Summe aus Äthylenterephthalateinheiten und Äthylenisophthalateinheiten in dem Mischpolyester ausmachen. Der Erfindungsgegenstand läßt sich insbesondere anwenden auf diejenigen Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyester, bei denen die Äthylenterephthalateinheiten 65 bis 30% und die Äthylenisophthalateinheiten 35 bis 70% der Summe aus Äthylenterephthalateinheiten und Äthylenisophthalateinheiten ausmachen. Bevorzugt werden diejenigen Mischpolyester, die 60 bis 40% Äthylenterephthalat enthalten. Besonders werden im Rahmen der Erfindung die 60/40-Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyester angewandt.

Die Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyester können leicht nach dem Verfahren der britischen Patentschrift 766 290 hergestellt werden.

Im folgenden wird anhand eines Ausführungsbeispiels die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Beschichten von metallischem Aluminium erläutert. Man kann auch andere Metalle beschichten. Typische Beispiele für derartige Metalle sind Magnesium, Kupfer, Eisen, Chrom, Silber und Stahl.

BAD ORIGINAL

909843/1354

Metalle können überzogen werden, indem man den geschmolzenen Polyester bei einer Temperatur von etwa 150 bis 300 °C mit dem auf einer Temperatur von 95 bis 300 °C gehaltenen Metall in Berührung bringt. Bei einer Metalltemperatur von 100 bis 200 °C erhält man einen anhaftenden Überzug, der sich jedoch ablösen läßt, wenn Metall und Überzug auf Raumtemperatur gekühlt werden. Bei einer Metalltemperatur von 200 bis 300 °C haften der Überzug fest an und läßt sich auch nach Abkühlen des Schichtkörpers auf Raumtemperatur nicht mehr von dem Metall ablösen. Die in diesem Temperaturbereich erhaltenen Beläge sind daher fest anhaftende zusammenhängende Überzüge, die ihre Haftfestigkeit sogar beim Abkühlen des Metalls auf sehr tiefe Temperaturen beibehalten.

Die Temperatur, bei der der geschmolzene Mischpolyester angewandt wird, richtet sich nach dem Schmelzpunkt und der Viskosität des jeweiligen Mischpolyesters sowie nach der Dicke des gewünschten Überzuges. Bei Mischpolyestern von höherem Schmelzpunkt oder von höherer Viskosität arbeitet man mit Temperaturen in der Nähe des oberen Endes des angegebenen Bereiches. So kann man z.B. für einen 80/20 Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyester eine Temperatur von etwa 220 °C anwenden. Im allgemeinen arbeitet man jedoch bei einer Temperatur von etwa 240 bis 260 °C, damit die Viskosität des Mischpolyesters so niedrig ist, daß ein dünner Mischpolyester hergestellt werden kann. Für einen 60/40 Mischpolyester kann man eine Temperatur von etwa 150 °C verwenden, der Mischpolyester ist jedoch bei dieser Temperatur sehr zähflüssig, und man arbeitet daher im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 220 bis 260 °C.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Mischpolyester, bei denen die Äthylenterephthalateinheiten 80 bis 65% der Estereinheiten des Mischpolyesters ausmachen, sind kristallisierbar. Wenn sie frei von jeder Trübung sein sollen, müssen sie amorph sein und dürfen nicht kristallisieren. Wenn der Mengenanteil an Äthylenterephthalat zunimmt, steigt auch die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Gesamtmenge des kristallisierbaren Materials. Wenn trübungsfreie Schichtstoffe aus diesen Mischpolyestern hergestellt werden sollen, muß man sie unter

di minimale Kristallisations-temperatur kühlen, bevor sie in nennenswertem Ausmaß kristallisieren. Die erfindungsgemäß eingesetzten Mischpolyester, bei denen die Äthylenterephthalateinheiten 65 bis 20% der Esteranteile des Mischpolyesters ausmachen, sind praktisch nicht kristallisierbar und bleiben vollständig oder im wesentlichen amorphe Schichtstoffe aus diesen Mischpolyestern, brauchen im allgemeinen nicht gekühlt zu werden, um trübungsfreie Schichtkörper zu erhalten.

Die aus den amorphen, nicht kristallisierbaren Kunststoffen hergestellten Überzüge und Schichtstoffe sind ebenfalls amorph und bieten alle Vorteile der amorphen Eigenschaften der Kunststoffe. Die Überzüge sind klar, durchsichtig, zäh, nicht kristallin, schrumpfen nicht in der Wärme und sind gegen Abrieb und Hitze beständig. Da sie nicht kristallisieren, entwickeln sie auch keine Flecke von Kristalliten unter der Einwirkung der Wärme.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Aufbringung eines Polyesterüberzuges auf eine Metallunterlage beschrieben. Wenn das Metall in Blechform vorliegt, kann der Polyester auf beide Seiten des Bleches aufgetragen werden, oder es können zwei oder mehrere Metallbleche durch Auftragen von Zwischenschichten aus geschmolzenem Polyester und Zusammenpressen zu einem Schichtkörper zusammengefügt werden. Die Erfindung betrifft daher sowohl die Herstellung von mehrschichtigen Kunststoffen als auch die Herstellung von Metallerzeugnissen, bei denen nur ein Metallstück oder Metallblech beschichtet wird. Die Schichten können in gesonderten Verfahrensstufen aufgebaut oder durch gleichzeitiges Zusammenfügen mehrerer Schichten aneinandergebunden werden.

Im Falle von Draht und anderen Formen von Metall in fortlaufenden Längen kann der Überzug durch kontinuierlichen Hindurchlaufenlassen des heißen Metalles durch den geschmolzenen Polyester aufgetragen werden.

Das zu beschichtende Metall soll rein und frei von Öl, Fett

Staub oder Schmutz sein. Die Metalloberfläche kann glatt und poliert oder rauh sein. Vorzugsweise ist die Oberfläche leicht angeraut, wenn fest anhaftend Überzüge gewünscht werden, da die Bindung des Harzes an das Metall etwas stärker ist, wenn die Metalloberfläche rauh ist.

Dipl.-Ing. W. H. H. H.
Dipl.-Ing. H. H. H. H.
Dipl.-Ing. H. H. H. H.

Dipl.-Ing. Walter M issn r

1 BERLIN 88, HERBERTSTRASSE 22

Fernsprecher: 887 72 87 - Drahtwort: Invention Berlin
Postcheckkonto: W. Meissner, Berlin West 122 82
Bankkonto: W. Meissner, Berliner Bank A.-G., Depo 88,
Berlin-Halensee, Kurfürstendamm 180, Konto Nr. 88 716

Dipl.-Ing. Herbert Tischer
MÜNCHEN1 BERLIN 88 (GRUNEWALD), den
Herbertstraße 22

19. JUNI 1969

P 1 446 737.9

The Goodyear Tire and
Rubber CompanyPatentansprüche

Verfahren zum Überziehen von Metallen mit gegebenenfalls mechanisch abziehbaren Schichten aus Äthylenterephthalat-Äthylenisophthalat-Mischpolyestern, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus 30 bis 70, insbesondere 60 Mol.-% Äthylenterephthalat und 20 bis 30, insbesondere 40 Mol.-% (bezogen auf die Molsumme der Komponenten) Äthylenisophthalat bestehenden Mischpolyester als 150 bis 300°C heiße Schmelze auf die auf 100 bis 300°C erhitzten Metalle aufbringt, und dann abkühlt, wobei auf 100 bis 200°C erhitzte Metalle bei Raumtemperatur mechanisch abziehbare und bis auf 300°C erhitzte Metalle bei tiefen Temperaturen festhaftende Überzüge ergeben.

Dipl.-Ing. W. Meissner
Dipl.-Ing. H. Tischer

Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsgesetzes)

BAD ORIGINAL

909843/1351

German Patent No. 1 446 737
(Offenlegungsschrift)

04-D3

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 1 446 737
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.:	B 44 d C 09 d
German Cl.:	75 c, 5/04 22 h, 3
Filing No.:	P 14 46 737.9 (G 26915)
Filing Date:	April 23, 1959
Publication Date:	October 23, 1969
Priority	
Date:	August 22, 1958
Country:	United States of America
No.:	756540

METHOD FOR COATING METALS WITH MIXED POLYESTERS

Inventor:	Petition for anonymity
Applicant:	The Goodyear Tire & Rubber Company Akron, Ohio (United States of America)
Agent:	W. Meissner H. Tischer Patent Attorneys 1000 Berlin and 8000 Munich

Notification in accordance with Article 7, § 1, paragraph 2, No. 1 of the law of September 4, 1967 (BGBl. I, p. 960): December 22, 1968

Petition for examination has been submitted in accordance with § 28b of the Patent Law

The invention concerns a method for coating metals with layers of ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polymers that are optionally mechanically removable.

Linear mixed high molecular weight polyesters like linear aromatic mixed polyesters are stable, relatively inert substances that are tough, solid, resistant to moisture, corrosion and the effect of various chemicals. These mixed polyesters also have excellent electrical properties. Considering these qualities, the linear aromatic mixed polymers are extremely valuable coatings for metals, especially metals like aluminum, copper, magnesium, iron, chromium and steel.

There is already a known method for coating a substrate with polyethylene, which is normally in a solid state and is melted onto the substrate (French Patent 916 057).

Furthermore, there is a known method for applying molten polymer binders to preheated substrates and cooling the objects, which are thus provided with a coating (British Patent 601 713).

Furthermore, the preparation of films and coatings on linear synthetic polymers, in particular molten polyamides, is known (German Patent 743 508).

According to these publications, on the one hand, plastic coatings that are easily removable are applied to appropriate substrates, or on the other hand, coatings that firmly adhere are applied.

The invention is now based on the task of developing a method with which one can, by changing the temperature parameters with regard to the temperature of the melt on the one hand and the temperature of the metal substrate on the other, form either mechanically easily removed coatings or coatings that firmly adhere at a low temperature. Here mixed polymers based on ethylene terephthalate-ethylene isophthalate are used as coating materials.

The task underlying the invention is solved in a distinguishing way by the fact that mixed polyesters consisting of 80-30, especially 60 mol% ethylene terephthalate and 20-70, especially 40 mol% (with respect to the molecular sum of the components) ethylene isophthalate, are applied as a hot melt at 150-300°C to metals heated to 100-300°C and then cooled, where on metals heated to 100-200°C coatings that are mechanically removable at room temperature are obtained and on metals heated up to 300°C coatings that are firmly adhering at low temperatures result.

The invention is illustrated by an example below.

An aluminum block 6.35 cm long, 6.35 cm wide and 6.35 mm thick, on which one surface had been polished with No. 600 emery paper and in the polished surface of which a thermoelement was embedded, is heated to various temperatures. The polished surface is firmly pressed against samples of molten linear mixed polyester, which is at a temperature of 280°C. The cold aluminum does not adhere to the mixed polyester and does not show any signs of adhesion up to 90°C. At 100°C the molten polyester adheres to the surface of the block, but can easily be removed when the block cools to room temperature. When the block is heated to 250°C

and pressed against the molten polyester, a firmly adhering coating forms that cannot be chiseled off with a hammer and chisel even after cooling the coated block to -80°C with dry ice.

The mixed polyester used in the above example is an ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polyester with randomly statistical molecular arrangement and a mol ratio of 75:25, i.e., a mixed polyester in which the ethylene terephthalate units make up 75% and the ethylene isophthalate units 25% of the sum of ethylene terephthalate units and ethylene isophthalate units in the polyester. Other linear mixed polyesters with randomly statistical molecular arrangement can also be used, for example, the linear ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polymers with random statistical molecular arrangement in which the ethylene terephthalate units make up 80-30% and the ethylene isophthalate units 20-70% of the sum of ethylene terephthalate units and ethylene isophthalate units in the mixed polymer. The object of the invention can be applied in particular to those ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polyesters in which the ethylene terephthalate units make up 65-30% and the ethylene isophthalate units 35-70% of the sum of ethylene terephthalate units and ethylene isophthalate units. Mixed polymers that contain 60-40% ethylene terephthalate are preferred. The 60/40 ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polymers are particularly applicable within the scope of the invention.

The ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polymers can easily be produced by the method of British Patent 766 290.

The use of the method in accordance with the invention for coating metallic aluminum is illustrated below by means of an embodiment example. Other metals can also be coated. Typical examples of such metals are magnesium, copper, iron, chromium, silver and steel.

Metals can be coated by bringing the molten polyester at a temperature of about $150-300^{\circ}\text{C}$ into contact with the metal, which is at a temperature of $95-300^{\circ}\text{C}$. If the metal temperature is $100-200^{\circ}\text{C}$ one obtains an adhering coating, but which can be easily removed, when the metal and coating are cooled to room temperature. If the metal temperature is $200-300^{\circ}\text{C}$ the coating firmly adheres and can no longer be separated from the metal after the coating and metal have been cooled to room temperature. The coatings that are obtained in this temperature region are therefore firmly adhering cohesive coatings that retain their adhesive strength even when the metal is cooled to very low temperatures.

The temperature at which the molten mixed polyester is applied is governed by the melting point and the viscosity of the relevant mixed polyester and by the thickness of the desired coating. In the case of mixed polyesters with higher melting points or higher viscosities one operates at temperatures in the vicinity of the upper end of the said range. For example, for an 80/20 ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polymer a temperature of about 220°C can be employed. In general, however, one operates at a temperature from about 240 to

260°C, so that the viscosity of the mixed polymer is sufficiently low that a thin polymer can be produced. For a 60/40 mixed polymer a temperature of about 150°C can be used, but the mixed polymer is very viscous at this temperature and for this reason one generally operates at temperatures in the range from 220 to 260°C.

The mixed polyesters that are used in accordance with the invention, in which the ethylene terephthalate units make up 80 to 65% of the ester units in the mixed polyester, are crystallizable. If they are supposed to be free of any cloudiness, they must be amorphous and must not crystallize. If the amount of ethylene terephthalate increases, the crystallization rate and the total amount of crystallizable material also increase. If cloud free coating substances are to be produced from these mixed polyesters, they must be cooled below the minimum crystallization temperature before they crystallize to a noticeable extent. The mixed polyesters that are used in accordance with the invention, in which the ethylene terephthalate units make up 65 to 20% of the ester units of the mixed polyester, are practically not crystallizable and remain completely or essentially amorphous coating substances of these mixed polyesters, and generally do not have to be cooled in order to obtain cloud free coating substances.

The coatings and coating substances produced from the amorphous noncrystallizable plastics are likewise amorphous and offer all of the advantages of the amorphous properties of the plastics. The coatings are clear, transparent, tough, noncrystalline, do not shrink when heated and are resistant to abrasion and heating. Since they do not crystallize, they also do not develop any specks of crystallites under the effect of heat.

The invention is described with reference to the application of a polyester coating to a metal base. If the metal is in sheet form, the polyester can be applied to both sides of the sheet, or two or more metal sheets can be joined together to form a laminated composite by applying intermediate layers of molten polyester and pressing them together. The invention therefore concerns both the preparation of multilayer plastics as well as the preparation of metal products in which only one metal piece or metal sheet is coated. The layers can be formed in special process steps or can be bonded to each other by simultaneously joining several layers.

In the case of wires or other metal shapes of continuous length the coating can be applied by continuous passing of the hot metal through the molten polyester.

The metal to be coated should be clean and free of oil, fat, dust or soil. The metal surface can be smooth and polished or can be rough. Preferably the surface is lightly roughened, if firmly adhering coatings are desired, since the binding of the resin to the metal is somewhat stronger if the metal surface is rough.

[signature]

Claim

A method for coating metals with layers of ethylene terephthalate-ethylene isophthalate mixed polymers that are optionally mechanically removable, which is characterized by the fact that the mixed polymers consisting of 80-30, especially 60 mol% ethylene terephthalate and 20-70, especially 40 mol% (with respect to the molecular sum of the components) ethylene isophthalate, as a melt at 150-300°C, is applied to the metals, which have been heated to 100-300°C, and then cooled, whereon metals heated to 100-200°C coatings that are mechanically removable at room temperature are formed and on metals heated up to 300°C coatings that are firmly adhering at low temperatures result.

[signature]